

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-148446
 (43)Date of publication of application : 15.06.1993

(51)Int.CI. C09D151/00
 C08L 51/00
 C09D 5/00
 C09D 5/00
 // C08F265/06
 C09D133/08

(21)Application number : 04-098764 (71)Applicant : NIPPON CARBIDE IND CO INC
 (22)Date of filing : 25.03.1992 (72)Inventor : UEMAE MASAMI
 KOMATSU TAKASHI

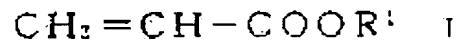
(30)Priority
 Priority number : 03 99738 Priority date : 05.04.1991 Priority country : JP

(54) AQUEOUS DISPERSION OF ACRYLIC POLYMER

(57)Abstract:

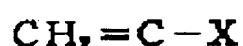
PURPOSE: To obtain the subject dispersion useful for a composition for aqueous coating film having excellent chipping resistance at low and normal temperature by dispersing complex particles composed of a core part and a sheath part of specific two kinds of acrylic polymers having different glass transition temperatures.

CONSTITUTION: Complex particles (50–95wt.%) component A and 50–5wt.% component B) comprising (A) a carboxyl-containing acrylic polymer [(i) 40–99.5wt.% acrylic acid alkyl ester of formula I (R1 is 1–12C alkyl), (ii) 0.5–20wt.% 3–5C α,β -unsaturated mono- or dicarboxylic acid, (iii) 0–59.5wt.% (meth)acrylic monomer of formula II (R2 is H or methyl; X is 6–8C aryl, nitrile, etc.) and (iv) 0–5wt.% other monomer containing one radical-polymerizable unsaturated group in the molecule having –30 to +10° C (preferably –20 to +5° C) glass transition temperature as a core part and (B) an acrylic polymer having \leq –10° C (preferably –100 to –20° C) glass transition temperature as a sheath part are dispersed into an aqueous medium to give the objective dispersion.



R'

II



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.08.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

[application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 2904995
[Date of registration] 26.03.1999
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2904995号

(45)発行日 平成11年(1999)6月14日

(24)登録日 平成11年(1999)3月26日

(51)Int.Cl.⁶
C09D 151/00
C08L 51/00
C09D 5/00
// C08F 265/06
C09D 133/08

識別記号

F I
C09D 151/00
C08L 51/00
C09D 5/00
C08F 265/06
C09D 133/08

A

請求項の数16(全20頁)

(21)出願番号

特願平4-98764

(22)出願日

平成4年(1992)3月25日

(65)公開番号

特開平5-148446

(43)公開日

平成5年(1993)6月15日

審査請求日

平成9年(1997)8月15日

(31)優先権主張番号

特願平3-99738

(32)優先日

平3(1991)4月5日

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(73)特許権者 000004592

日本カーバイド工業株式会社
東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

(72)発明者 上前 昌巳

神奈川県平塚市代官町35-13-205

(72)発明者 小松 哉

神奈川県中郡二宮町二宮28

(74)代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

審査官 一色 由美子

(56)参考文献 特開 昭57-102975 (JP, A)

特開 昭57-119945 (JP, A)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アクリル系重合体の水性分散液

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性媒体中に分散されたアクリル系重合体粒子からなるアクリル系重合体の水性分散液であつて、該アクリル系重合体粒子は、ガラス転移温度が-30°C~10°Cの範囲内にあるカルボキシル基含有アクリル系重合体(A)からなる芯部と、該芯部を被覆するガラス転移温度が-10°C以下のアクリル系重合体(B)からなる皮層部よりなる複合体粒子であり、重合体(A)が、

(M-1)式

【化1】

$CH_2 = CH - COOR'$ (I)

式中、R'は炭素数2~12の直鎖状もしくは分枝鎖状アルキル基を表わす、

で示され且つその単独重合体のガラス転移温度が-20

2

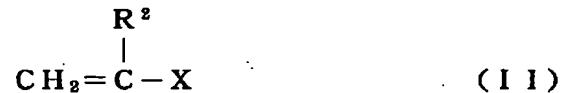
°C以下であるアクリル酸アルキルエステル 40~9

9.5重量%、

(M-2)炭素数3~5のα, β-不飽和モノ-又はジカルボン酸 0.5~2.0重量%、

(M-3)式

【化2】



10 式中、

R²は水素原子又はメチル基を表わし、

Xは炭素数6~8のアリール基、ニトリル基、-COO

R³基又は-O-COR⁴基を表わし、ここで、R³は炭素数1~20の直鎖状もしくは分枝鎖状アルキル基、炭素数10~20の直鎖状もしくは分枝鎖状アルケニル

基、炭素数6～8のシクロアルキル基又は炭素数7～20のアラルキル基を表わし、R⁴は水素原子又は炭素数1～12の直鎖状もしくは分枝鎖状アルキル基を表わす。
で示される上記(M-1)以外の(メタ)アクリル系モノマー0～59.5重量%、及び(M-4)分子中に少なくとも1個のラジカル重合性不飽和基をもつその他のモノマー0～5重量%の共重合によつて得られる、重合体(A)100g当り2.5～150ミリグラム当量のカルボキシル基を含有するカルボキシル基含有アクリル系共重合体であり、重合体(B)が、

(M-1)式

【化3】



式中、R¹は炭素数2～12の直鎖状もしくは分枝鎖状アルキル基を表わす。
で示され且つその単独重合体のガラス転移温度が-20°C以下であるアクリル酸アルキルエステル50～100重量%。

(M-2)炭素数3～5のα, β-不飽和モノー又はジカルボン酸0～10重量%。

(M-3)式

【化4】



式中、

R²は水素原子又はメチル基を表わし、

Xは炭素数6～8のアリール基、ニトリル基、-COO基又は-OCOR⁴基を表わし、ここで、R³は炭素数1～20の直鎖状もしくは分枝鎖状アルキル基、炭素数10～20の直鎖状もしくは分枝鎖状アルケニル基、炭素数6～8のシクロアルキル基又は炭素数7～20のアラルキル基を表わし、R⁴は水素原子又は炭素数1～12の直鎖状もしくは分枝鎖状アルキル基を表わす。

で示される上記(M-1)以外の(メタ)アクリル系モノマー0～50重量%、及び(M-4)分子中に少なくとも1個のラジカル重合性不飽和基をもつその他のモノマー0～5重量%の共重合によつて得られるカルボキシル基含有アクリル系共重合体であり、該粒子の重量を基準にして重合体(A)を50～95重量%及び重合体(B)を50～5重量%含有し、そして重合体(A)のガラス転移温度(T_{gA})が重合体(B)のガラス転移温度(T_{gB})より高いことを特徴とするアクリル系重合体の水性分散液。

【請求項2】重合体(A)が-20°C～5°C未満の範囲内のガラス転移温度を有する請求項1記載の水性分散液。

【請求項3】重合体(B)が-100°C～-20°Cの

範囲内のガラス転移温度を有する請求項1又は2記載の水性分散液。

【請求項4】重合体(A)のガラス転移温度(T_{gA})が重合体(B)のガラス転移温度(T_{gB})より10°C以上高い請求項1～3のいずれかに記載の水性分散液。

【請求項5】複合体粒子が、該粒子の重量を基準にして重合体(A)を60～90重量%及び重合体(B)を40～10重量%含有する請求項1～4のいずれかに記載の水性分散液。

【請求項6】複合体粒子を構成する重合体(A)及び(B)の全モノマー組成が次のとおり：

(M-1)式

【化5】



式中、R¹は炭素数2～12の直鎖状もしくは分枝鎖状アルキル基を表わす。

で示され且つその単独重合体のガラス転移温度が-20°C以下であるアクリル酸アルキルエステル40～90重量%。

(M-2)炭素数3～5のα, β-不飽和モノー又はジカルボン酸0.5～10重量%。

(M-3)式

【化6】



式中、

R²は水素原子又はメチル基を表わし、

Xは炭素数6～8のアリール基、ニトリル基、-COO基又は-OCOR⁴基を表わし、ここで、R³は炭素数1～20の直鎖状もしくは分枝鎖状アルキル基、炭素数10～20の直鎖状もしくは分枝鎖状アルケニル基、炭素数6～8のシクロアルキル基又は炭素数7～20のアラルキル基を表わし、R⁴は水素原子又は炭素数1～12の直鎖状もしくは分枝鎖状アルキル基を表わす。

で示される上記(M-1)以外の(メタ)アクリル系モノマー0～60重量%、及び

(M-4)分子中に少なくとも1個のラジカル重合性不飽和基をもつその他のモノマー0～5重量%である請求項1～5のいずれかに記載の水性分散液。

【請求項7】複合体粒子が0.05～0.5ミクロンの範囲内の平均粒径をもつ請求項1～6のいずれかに記載の水性分散液。

【請求項8】複合体粒子が該粒子100g当り5～150ミリグラム当量のカルボキシル基を含有する請求項1～7のいずれかに記載の水性分散液。

【請求項9】固体分濃度が10～70重量%の範囲内にある請求項1～8のいずれかに記載の水性分散液。

【請求項10】 (1) 下記モノマー:

(M-1) 式

【化7】



式中、 R^1 は炭素数2～12の直鎖状もしくは分枝鎖状アルキル基を表わす、
で示され且つその単独重合体のガラス転移温度が-20°C以下であるアクリル酸アルキルエステル、

(M-2) 炭素数3～5の α 、 β -不飽和モノー又はジカルボン酸、

(M-3) 式

【化8】



式中、

R^2 は水素原子又はメチル基を表わし、

X は炭素数6～8のアリール基、ニトリル基、 $-\text{COO}$ R^3 基又は $-\text{OCOR}^4$ 基を表わし、ここで、 R^3 は炭素数1～20の直鎖状もしくは分枝鎖状アルキル基、炭素数10～20の直鎖状もしくは分枝鎖状アルケニル基、炭素数6～8のシクロアルキル基又は炭素数7～20のアラルキル基を表わし、 R^4 は水素原子又は炭素数1～12の直鎖状もしくは分枝鎖状アルキル基を表わす、

で示される上記(M-1)以外の(メタ)アクリル系モノマー、及び

(M-4) 分子中に少なくとも1個のラジカル重合性不飽和基をもつその他のモノマー
を界面活性剤及び/又は保護コロイドの存在下に、水性媒体中で、重合体(A)を形成するのに必要な割合で乳化重合させてカルボキシル基含有アクリル系重合体(A)のエマルジョンを形成せしめ、

(2) 形成される重合体(A)のエマルジョンに対して、重合体(B)を形成するのに必要な割合の上記モノマー(M-1)、(M-2)、(M-3)及び(M-4)を一段階又は多段階で添加してさらに乳化重合することを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の水性分散液の製造方法。

【請求項11】 請求項1～9のいずれかに記載の水性分散液及び無機質充填剤からなる水性被覆用組成物。

【請求項12】 無機質充填剤が炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、カオリン、クレー、タルク、珪藻土、マイカ、水酸化アルミニウム、ガラス粉、硫酸バリウム及び炭酸マグネシウムからなる群より選ばれる請求項1記載の組成物。

【請求項13】 無機質充填剤を水性分散液の固形分100重量部に対して100～390重量部の範囲内で含有する請求項11又は12記載の組成物。

【請求項14】 無機質充填剤が1～50ミクロンの範囲内の平均粒径を有する請求項11～13のいずれかに記載の組成物。

【請求項15】 水性被覆用組成物が耐チツピング性水性被覆用組成物である請求項11～14のいずれかに記載の組成物。

【請求項16】 請求項15記載の組成物で塗装された物品。

【発明の詳細な説明】

10 【0001】 本発明は水性媒体中に分散したアクリル系重合体粒子からなるアクリル系重合体の水性分散液に関し、詳しくは、特定のガラス転移温度をもつアクリル系重合体の比較的優位量を芯部とし、これより低いガラス転移温度をもつアクリル系重合体の比較的劣位量を皮層部として有するアクリル系重合体の複合体粒子からなる水性分散液に関し、さらに詳しくは、例えば、マスチック塗料、防音塗料、防振塗料、コーティング材等の被覆用組成物、特に、車輛類、特に自動車の床裏、タイヤハウス、ガソリンタンク等の室外板金加工部材の飛石などによる擦傷、いわゆる「チツピング」から該板金加工部材を保護するために使用される、耐チツピング性、板金部への密着性、被膜の均一性及び平滑性、耐水性、耐ガソリン性、耐衝撃性、防音性などの諸性能に優れ、さらに-30°C又はそれ以下の極低温での耐チツピング性などの低温特性にも優れた耐チツピング性水性被覆用組成物において有用なアクリル系重合体の水性分散液、及び該水性分散液と無機質充填剤からなる水性被覆用組成物、特に、耐チツピング性水性被覆用組成物に関する。従来、例えば自動車などの車輛類の室外板金加工部材に用いられる水性の耐チツピング用被覆材としては、ゴム系ラテックスやアクリル系共重合体エマルジョンをビヒクルとし、これに炭酸カルシウム、タルクなどの無機質充填剤を配合したものが知られている【例えば、特開昭57-180617号公報、特開昭58-187468号公報等参照】。

【0002】 しかしながら、これら公知の耐チツピング用被覆材では、常温における耐チツピング性、基材への密着性、耐衝撃性などの特性と、例えば-30°C又はそれ以下の極低温における耐チツピング性などの低温特性の両者を同時にバランスよく満足させることは一般に容易でなく、例えば、常温における耐チツピングを向上させるためにビヒクルとしてガラス転移温度(以下、 T_g と略記することがある)の高い重合体を用いると、極低温時の被膜が脆くなつて低温時の耐チツピング性が低下し、一方、低温時の耐チツピング性を向上させるためにビヒクル重合体の T_g を低くすると、形成される被膜が軟かくなり、今度は常温における耐チツピング性が低下するという問題点がある。

【0003】 このような欠点を解消するため、従来からいくつかの提案がなされており、例えば、特開平2-250

8269号公報では、耐チッピング用被覆組成物における基体樹脂（ビヒクル成分）として、スチレン、ブタジエン及びアクリル系モノマーのエマルジョン重合により形成される、ガラス転移温度が0°C以下で且つブタジエン含量が共重合体100重量部あたり5~50重量部である共重合体を用いることが提案されている。

【0004】しかしながら、上記公開公報の実施例によれば、上記基体樹脂は、スチレン-ブタジエンゴムラテックスの存在下にアクリル系モノマーを乳化重合して調製されているが、本発明者らが該実施例に記載の方法に従つて共重合体の調製を試みたところ、スチレン-ブタジエンゴムラテックスの存在下でのアクリル系モノマーの乳化重合時に、該ゴムラテックス中のブタジエン単位に由来する残存二重結合に対してアクリル系モノマーがグラフト重合するため、所望とするゴム弾性をもつ共重合体が得られず、固くて脆い共重合体が得られるのみであつた。

【0005】また、米国特許第4,826,907号明細書には、特定の界面活性剤を用いて重合した、Tgの相異なる2種の（メタ）アクリル系樹脂エマルジョンの特定のブレンド及び特定の水溶性多価金属塩からなる（メタ）アクリル系樹脂エマルジョンの耐チッピング用被覆組成物に関して開示されている。

【0006】しかしながら、上記米国特許明細書の実施例に記載された耐チッピング用被覆組成物は、乾燥工程においてフクレ（blister）なしに厚い被膜が形成でき、耐チッピング性も良好であるなど優れたものであつたが、耐水性（基材密着性）が必ずしも十分とはいえないという別の問題がある。

【0007】一方、アクリル系重合体の複合体粒子からなる水性分散液に関して、例えば、特開昭53-78234号公報には、-20°C以下のTgを有する優位量のアクリル系重合体を含むエマルジョン中で、Tg 5°C以上のポリマーを形成するモノマー劣位量を一段又は多段で乳化重合して得られたエマルジョンに特定量の無機体质顔料を配合した被覆材組成物が開示されている。

【0008】しかしながら、上記公開公報に記載された、軟質ポリマーからなる核部分（コア）と粘着性を低下させる硬質ポリマーからなる殻部分（シェル）とかなる共重合体粒子のエマルジョンを耐チッピング性被覆材として用いると、得られる被膜はゴム弾性が不足し、耐チッピング性、特に低温耐チッピング性が良好な被膜は得られない。

【0009】本発明者らは、常温における耐チッピング性、基材表面への密着性、耐衝撃性、耐水性、耐浴剤性、耐候性などの常温特性に優れているのみならず、例えば-30°C又はそれ以下という極低温における耐チッピング性などの低温特性にも優れた耐チッピング性水性被覆用組成物におけるビヒクルとして適した水性樹脂エマルジョンを提供することを目的に鋭意研究を行なつ

た。

【0010】その結果、或る特定のTgの組合せをもつ複数のアクリル系重合体をそれぞれ芯部及び皮層部に有する複合体粒子の水性分散液をビヒクルに用いることにより、上記目的を達成しうることを見い出し本発明を完成するに至つた。

【0011】かくして、本発明は、水性媒体中に分散されたアクリル系重合体粒子からなるアクリル系重合体の水性分散液であつて、該アクリル系重合体粒子は、ガラス転移温度が-30°C~10°Cの範囲内にあるカルボキシル基含有アクリル系重合体（A）から主としてなる芯部と、該芯部を被覆するガラス転移温度が-10°C以下のアクリル系重合体（B）から主としてなる皮層部よりなる複合体粒子であり、該粒子の重量を基準にして重合体（A）を50~95重量%及び重合体（B）を50~5重量%含有し、そして重合体（A）のガラス転移温度（Tg_A）が重合体（B）のガラス転移温度（Tg_B）より高いことを特徴とするアクリル系重合体の水性分散液を提供するものである。

【0012】以下、本発明の水性分散液についてさらに詳細に説明する。

【0013】本発明の水性分散液は、水性媒体と、その中に安定に分散されたアクリル系重合体微粒子とから本質的になるものであり、そして、該アクリル系重合体微粒子が、（a）ガラス転移温度が-30°C~10°Cの範囲内にあるカルボキシル基含有アクリル系重合体（A）を主体とする芯部と、（b）該芯部を被覆するガラス転移温度が-10°C以下のアクリル系重合体（B）を主体とする皮層部との組合せからなる複合体粒子である点に大きな特徴を有するものである。

【0014】カルボキシル基含有アクリル系重合体（A）：本発明の複合体粒子の芯部を構成するアクリル系重合体（A）は、カルボキシル基を含有するものであり、その含有量は厳密に制限されるものではなく、乳化重合の容易さ、最終の水性分散液に望まれる特性等に応じて広い範囲にわたり変えることができるが、一般には、該アクリル系重合体（A）100g当り2.5~50ミリグラム当量、好ましくは5~100ミリグラム当量、さらに好ましくは10~80ミリグラム当量の範囲内にあるのが好都合であり、また、アクリル系重合体（A）のカルボキシル基含有量は、複合体粒子の全カルボキシル基含有量の少なくとも50重量%以上、好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは80重量%以上であるのが望ましい。

【0015】また、アクリル系重合体（A）は-30°C~10°Cの範囲内のガラス転移温度（Tg）をもつことが重要である、もし、芯部を構成するアクリル系重合体（A）のTgが-30°Cよりも低いと、得られる被膜の強度が不十分となり、常温耐チッピング性、基材表面への密着性、耐水性等が不足しがちになり、一方、10°C

よりも高いと、ゴム弾性が失われがちになり、常温及び低温耐チッピング性が低下する傾向がある。しかして、アクリル系重合体(A)は一般に-20°C~5°C未満、特に-15°C~3°Cの範囲内のTgをもつことが好ましい。

【0016】さらに、アクリル系重合体(A)の分子量は特に制限されないが、通常、500,000以上、好ましくは1,000,000以上の重量平均分子量をもつことができる。

【0017】アクリル系重合体(A)は上記の特性を有するものである限り、該重合体を構成するモノマーの種類は厳密には制限されないが、通常、以下に述べる(M-1)、(M-2)及び(M-3)の3種のモノマー、或いは(M-1)、(M-2)、(M-3)及び(M-4)の4種のモノマーを前記のカルボキシル基含有量及びTgを満足させるように共重合させることにより形成されたアクリル系共重合体であることが望ましい。

【0018】(M-1) 式

【0019】

【化9】 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^1$ (I)

式中、R¹は炭素数2~12、好ましくは4~8の直鎖状もしくは分枝鎖状アルキル基を表わす、で示され且つその単独重合体のTgが-20°C以下、好ましくは-30°C以下、さらに好ましくは-40°C以下であるアクリル酸アルキルエステル: 例えば、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ベンチルアクリレート、イソアミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、イソノニルアクリレート、デシルアクリレートなど。これらの中、特に好適なものとしては、ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソノニルアクリレートなどが挙げられる。

【0020】(M-2) 炭素数3~5のα,β-不飽和モノー又はジーカルボン酸: 例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、シトラコン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸など。これらの中、特に、アクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸が好適である。

【0021】(M-3) 式

【0022】

【化10】



式中、R²は水素原子又はメチル基を表わし、Xは炭素数6~8のアリール基(例えば、フェニル、トリル、エチルフェニル、キシリルなど)、ニトリル基、-COOR¹基又は-OCOR¹基を表わし、ここで、R¹は炭素

数1~20、好ましくは1~4の直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル基、炭素数10~20の直鎖状もしくは分枝鎖状アルケニル基、炭素数6~8、特に6~7のシクロアルキル基又は炭素数7~20のアラルキル基を表わし、R¹は水素原子又は炭素数1~12の直鎖状もしくは分枝鎖アルキル基を表わす、で示される、上記(M-1)以外の(メタ)アクリル系モノマー: 例えば、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼンなどのビニル芳香族化合物; アクリロニトリル、メタクリロニトリル; メチル(メタ)アクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ベンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ノニルメタクリレート、イソノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、9-オクタデセニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル; ギ酸ビニル、酢酸ビニル、ブロピオン酸ビニル、バーサチツク酸ビニル(商品名)などのビニルエステル等。

【0023】これらの中、好適なものとしては、前記式(II)におけるXがフェニル基、ニトリル基又は-COOOR¹基を表わすもの、殊にスチレン、アクリロニトリル及びメチルメタクリレートが挙げられる。

【0024】(M-4) 分子中に少なくとも1個のラジカル重合性不飽和基をもつその他のモノマー: 例えば、(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド類; グリシジル(メタ)アクリレートのような(メタ)アクリル酸とエポキシアルコールとのエステル; 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのC₂₋₃ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート; モノーもしくはジーエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、モノーもしくはジーエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのモノーもしくはジー(C₁₋₂アルキル)アミノ-C₂₋₃アルキル(メタ)アクリレート; ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレートなどの2~3個のラジカル重合性不飽和基を有するモノマー等。これらの中、好適なものとしては、(メタ)アクリルアミド類、C₂₋₃ヒドロキ

シアルキル(メタ)アクリレート、2~3個のラジカル重合性不飽和基を有するモノマーが挙げられる。

【0025】以上述べたモノマーの共重合割合は、アクリル系重合体(A)の重合時の仕込み量として、モノマーの合計量を基準にして以下の範囲内であることが望ましい。

【0026】モノマー(M-1)：一般に40~99.5重量%、好ましくは45~95重量%、さらに好ましくは50~90重量%；

モノマー(M-2)：一般に0.5~20重量%、好ましくは1~15重量%、さらに好ましくは2~10重量%；

モノマー(M-3)：一般に0~59.5重量%、好ましくは10~54重量%、さらに好ましくは20~48重量%；

モノマー(M-4)：一般に0~5重量%、好ましくは0~3重量%。

【0027】アクリル系重合体(B)：本発明の複合体粒子の皮層部を構成するアクリル系重合体(B)としては、ガラス転移温度(T_g)が-10°C以下のものが使用される。 T_g が-10°Cより高いアクリル系重合体を皮層部に用いると、得られる皮膜のゴム弾性が失われがちになり、特に低温耐チップング性が低下する傾向がある。かくして、皮層部を構成するアクリル系重合体(B)は、一般に、-20°C~-100°C、殊に-90°C~-30°Cの範囲内の T_g をもつことが望ましい。

【0028】また、アクリル系重合体(B)は一般に500,000以上、好ましくは1,000,000以上の重量平均分子量をもつことができる。

【0029】アクリル系重合体(B)は、その T_g が上記の範囲内にある限り、該重合体を構成するモノマーの組成には特に制限はないが、通常、前述したモノマー(M-1)の少なくとも1種を必須成分とし、これに必要に応じて前記モノマー(M-2)、(M-3)及び(M-4)から選ばれる1種又は複数種のモノマーを組合させて(共)重合することにより得られるアクリル系(共)重合体が好適である。

【0030】しかして、重合体(B)を構成するモノマー成分として好適なものには、モノマー(M-1)として、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートに代表されるアクリル酸のC₄~₈アルキルエステル；モノマー(M-2)として、アクリル酸又はメタクリル酸；並びにモノマー(M-3)として、ステレン、メチルメタクリレートの如き(メタ)アクリル酸のC₁~₄アルキルエステル、バーサチツク酸ビニル(商品名)の組合せが挙げられる。

【0031】なお、重合体(B)が、構成モノマー成分としてモノマー(M-2)を含む場合、重合体(B)中のモノマー(M-2)の含量は、重合体(A)及び(B)中のモノマー(M-2)の合計に対して50重量

%以下、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下であることが望ましい。

【0032】アクリル系重合体(B)を構成するモノマーの構成割合は、アクリル系重合体(B)の重合時の仕込み量として、モノマーの合計量を基準にして以下の範囲内であることが望ましい。

【0033】モノマー(M-1)：一般に50~100重量%、好ましくは70~100重量%；

モノマー(M-2)：一般に0~10重量%、好ましくは0~5重量%；

モノマー(M-3)：一般に0~50重量%、好ましくは0~30重量%；

モノマー(M-4)：一般に0~5重量%、好ましくは0~3重量%。

【0034】複合体粒子

本発明の水性分散液中の分散微粒子は、前述したアクリル系重合体(A)を主体とする芯部と、上記アクリル系重合体(B)を主体とする皮層部とからなる芯-皮構造をもつ複合体粒子である。芯部は実質的にアクリル系重合体(A)のみからなることができるが、場合によつては、アクリル系重合体(B)が少量混入していてよい。また、皮層部は実質的にアクリル系重合体(B)のみから構成されていることができるが、場合によつてはアクリル系重合体(A)が少量混入していてよい。

【0035】しかして、分散複合体粒子中のアクリル系重合体(A)及び(B)の割合は、最終の水性分散液に望まれる特性に応じて変えることができるが、一般には、複合体粒子の重量を基準にして、重合体(A)は50~95重量%、好ましくは60~90重量%、さらに好ましくは70~90重量%の範囲内にあり且つ重合体(B)は50~5重量%、好ましくは40~10重量%、さらに好ましくは30~10重量%の範囲内にあることができる。該粒子中の重合体(A)の割合が50重量%より少ないと、重合体(B)の重合に際して凝集物の発生や乳化状態の破壊、得られる水性分散液の貯蔵安定性の低下等の問題が生じ易く、反対に95重量%を超えると、重合体(B)の効果が現れにくく、得られる被膜が硬くなり過ぎて低温耐チップング性が低下する傾向にある。

【0036】また、重合体(A)及び(B)は、本発明の複合体粒子を構成する全モノマー組成が下記に示す範囲内となるように選ぶことが望ましい。

【0037】モノマー(M-1)：一般に40~90重量%、好ましくは45~85重量%、さらに好ましくは50~80重量%；

モノマー(M-2)：一般に0.5~10重量%、好ましくは1~5重量%；

モノマー(M-3)：一般に0~60重量%、好ましくは15~55重量%、さらに好ましくは20~50重量%；

モノマー(M-4)：一般に0～5重量%、好ましくは0～3重量%。

【0038】さらに、芯部を構成するアクリル系重合体(A)と皮層部を構成するアクリル系重合体(B)とは、重合体(A)のガラス転移温度(以下、Tg_aといふ)が重合体(B)のガラス転移温度(以下、Tg_bといふ)よりも高くなるように選択し組合せることが重要であり、このようにしないと、常温及び低温耐チップング性を共に高い水準で満足する耐チップング性水性被覆用組成物を得ることが困難になる。

【0039】そして所期の効果を充分に発揮させるためには、Tg_aはTg_bより10°C以上高いことが望ましく、Tg_bより15～100°C高いことがさらに望ましい。本発明の水性分散液中の複合体粒子は、アクリル系重合体(A)からなる芯部と、この芯部を被覆するアクリル系重合体(B)からなる皮層部とからなる実質的に球状の粒子からなることが好ましく、その粒子の平均粒径は、一般に0.05～0.5ミクロン、好ましくは0.1～0.4ミクロンの範囲内であることができる。なお、複合体粒子平均粒径はDLS法により測定した値である。

【0040】また、上記皮層部は芯部の表層部を均一に被覆していることが望ましいが、場合によつては、部分的に、例えば、網目状、島状に被覆していることもできる。本発明の分散複合体粒子は、主として芯部を構成するカルボキシル基含有アクリル系重合体(A)に起因して、酸性を呈し、その粒子のカルボキシル基の含有量は、電導度滴定法により測定して、複合体粒子100g当たり通常5～150ミリグラム当量、特に10～75ミリグラム当量の範囲内にありうる。

【0041】なお、アクリル系重合体(A)のカルボキシル基の含有量は、水性分散液の製造過程において、重合体(A)のエマルジョンの形成が終つた時点でサンプリングして電導度滴定法により測定することができる。

【0042】水性媒体：以上に述べた本発明の複合体粒子を分散させるための分散媒としての水性媒体は、通常水であるが、場合によつては、水と水混和性有機溶媒との混合溶媒を使用することもできる。

【0043】本発明の水性分散液の調製：本発明の水性分散液は、それ自体既知のいわゆる「シード重合法」の如き多段階の乳化重合法により調製することができる。例えば、本発明の水性分散液は、(1)界面活性剤及び/又は保護コロイドの存在下に、水性媒体中で、重合体(A)を形成するのに必要な割合の前記モノマー(M-1)、(M-2)、(M-3)及び(M-4)を乳化重合させてアクリル系重合体(A)のエマルジョンを調製する工程、及び(2)形成されるアクリル系重合体

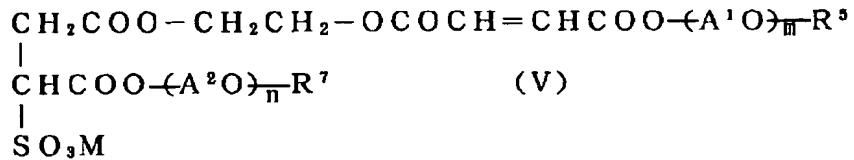
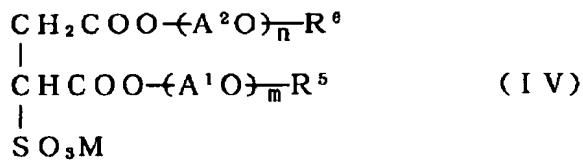
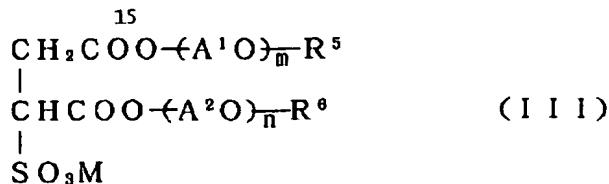
10 (A)のエマルジョンに対して、重合体(B)を形成するのに必要な割合のモノマー(M-1)、(M-2)、(M-3)及び(M-4)を一段階又は多段階で添加してさらに乳化重合する工程により製造することができる。

【0044】上記の工程(1)において界面活性剤としては、非イオン系、アニオン系、カチオン系及び両性のいずれの界面活性剤でも使用しうるが、通常アニオン系界面活性剤が好適である。用いられるアニオン系界面活性剤としては、例えば、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム等の脂肪酸塩類；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルアリールスルホン酸塩類；ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩類；モノオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルスルホコハク酸ナトリウム等のアルキルスルホコハク酸エステル塩及びその誘導体類；ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類；ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル硫酸ソーダ等のポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩類；等が挙げられる。

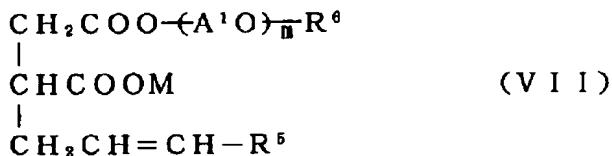
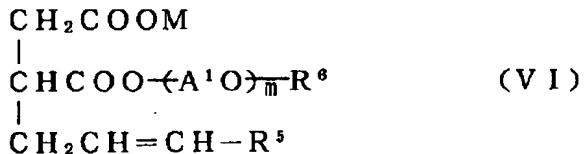
【0045】また、本発明においては、界面活性剤として反応性アニオン系界面活性剤も好適に使用することができ、そのような反応性界面活性剤としては、例えば、式

【0046】

【化11】



【0047】で示されるスルホコハク酸塩型反応性アニオン系界面活性剤；式 * 【0048】
オニオン系界面活性剤；式 * 【化12】



【0049】で示されるアルケニルコハク酸塩型反応性アニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

【0050】上記式 (III) ~ (VII) において、R¹及びR²はそれぞれ置換基を有してもよいC_{1~11}、炭化水素基（例えば、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等）またはカルボン酸残基（例えば、C_{3~9}脂肪族カルボン酸残基、C_{11~12}芳香族カルボン酸残基、C_{4~11}脂環族カルボン酸残基等）を表わし；R⁶はC_{1~4}、アルケニル基またはC_{1~4}脂肪族不飽和カルボン酸残基を表わし；A¹及びA²はそれぞれヒドロキシル基を有してもよいC_{1~4}、アルキレン基を表わし；mは0~100の整数であり、nは0~10の整数であり；mは一価の陽イオン（例えば、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、有機アミン塩基または有機第4級アンモニウム塩基等）を表わす。

【0051】このようなスルホコハク酸塩型反応性アニオン系界面活性剤の具体例としては、ラテムルS-120、S-120A、S-180及びS-180A【商品名、花王（株）製】；エレミノールJS-2【商品名、（株）三洋化成製】等を例示することができ、また、ア

ルケニルコハク酸塩型反応性アニオン系界面活性剤の具体例としては、ラテムルASK【商品名、花王（株）製】等を例示することができる。

【0052】さらに、本発明において好適に使用することができる反応性アニオン系界面活性剤としては、C_{1~11}脂肪族不飽和カルボン酸のスルホアルキル（C_{1~4}）エステル塩型界面活性剤、例えば、2-スルホエチル（メタ）アクリレートナトリウム塩、3-スルホプロピル（メタ）アクリレートアンモニウム塩などの（メタ）アクリル酸スルホアルキルエステル塩型界面活性剤；スルホプロピルマレイン酸アルキルエステルナトリウム塩、スルホプロピルマレイン酸ポリオキシエチレンアルキルエステルアンモニウム塩、スルホエチルフマル酸ポリオキシエチレンアルキルエステルアンモニウム塩などの脂肪族不飽和ジカルボン酸アルキルスルホアルキルジエステル塩型界面活性剤を挙げることができる。

【0053】さらにまた、反応性アニオン系界面活性剤として、例えば、マレイン酸ジポリエチレングリコールエステルアルキルフエノールエーテル硫酸エステル塩、フタル酸ジヒドロキシエチルエステル（メタ）アクリレ

ート硫酸エステル塩、1-アリロキシ-3-アルキルフェノキシ-2-ポリオキシエチレン硫酸エステル塩〔アデカリアソープSE-10N(商品名)、旭電化工業(株)製〕、ポリオキシエチレンアルキルアルケニルフェノール硫酸エステル塩〔アクアロン(商品名)、第一工業製薬(株)製〕などを使用することもできる。これら反応性アニオン系界面活性剤は、前述した通常の(非反応性)のアニオン系界面活性剤と適宜組合せて使用することができる。

〔0054〕また、上記の反応性及び/又は非反応性アニオン系界面活性剤はさらに少量の非イオン系界面活性剤と併用してもよい。使用しうる非イオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル類;ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル類;ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレート等のソルビタン脂肪酸エステル類;ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等のポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エウテル類;ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート等のポリオキシアルキレン脂肪酸エステル類;オレイン酸モノグリセリド、ステアリン酸モノグリセリド等のグリセリン脂肪酸エステル類;ポリオキシエチレン・ポリプロピレン・プロックコポリマー;等を例示することができる。

〔0055〕これらの界面活性剤はそれぞれ単独または適宜組合せて使用することができる。これらの界面活性剤のうちで好適なものとしては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル類などが挙げられる。

〔0056〕上記界面活性剤の使用量は、用いる界面活性剤の種類やモノマーの種類等に応じて変えることができるが、一般には、重合体(A)及び(B)を形成するのに用いるモノマーの合計100重量部に対して約0.3~約10重量部、好ましくは約0.5~約5重量部、さらに好ましくは約1~約3重量部の範囲内とすることができる。

〔0057〕一方、前記工程(1)で使用しうる保護コロイドとしては、例えば、部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類;ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロビルセルロース、カルボキシメチルセルロース塩等のセルロース誘導体;グルーガムなどの天然多糖類;などが挙げられる。

〔0058〕これら保護コロイドは単独で使用してもよく、或いは前述の界面活性剤と併用してもよい。その使用量は、使用条件にもよるが、通常、重合体(A)及び

(B)を形成するのに使用するモノマーの合計100重量部に対して約0~約3重量部の範囲内とすることができます。

〔0059〕前記工程(1)の乳化重合に使用しうる重合開始剤としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどの過硫酸塩類; t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、p-メンタンハイドロパーオキサイドなどの有機過酸化物類;過酸化水素;などが挙げられ、これらはそれぞれ単独又は複数種組合せて使用することができる。

〔0060〕重合開始剤の使用量は厳密ではなく適当に選択することができるが、一般には、重合体(A)を形成するために使用されるモノマーの合計100重量部に対して約0.05~約1重量部、より好ましくは約0.1~約0.7重量部、特に好ましくは約0.1~約0.5重量部の範囲内を例示することができる。

〔0061〕また、前記工程(1)の乳化重合に際して、所望により、還元剤を併用することができる。使用しうる還元剤としては、例えば、アスコルビン酸、酒石酸、クエン酸、ブドウ糖等の還元性有機化合物;例えば、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム等の還元性無機化合物を例示できる。

〔0062〕かかる還元剤の使用量もまた適宜選択することができるが、通常、重合体(A)を形成するために使用するモノマーの合計100重量部に対して、約0.05~約1重量部の範囲内を例示することができる。

〔0063〕さらにまた、前記工程(1)の乳化重合に際して、所望により連鎖移動剤を用いることができる。このような連鎖移動剤としては、例えば、シアノ酢酸;シアノ酢酸のC₁₋₁₀アルキルエステル類;プロモ酢酸;プロモ酢酸のC₁₋₁₀アルキルエステル類;アントラゼン、フェナントレン、フルオレン、9-フエニルフルオレンなどの芳香族化合物類; p-ニトロアニリン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、p-ニトロ安息香酸、p-ニトロフェノール、p-ニトロトルエン等の芳香族ニトロ化合物類;ベンゾキノン、2,3,5,6-テトラメチル-p-ベンゾキノン等のベンゾキノン誘導体類;

トリプチルボラン等のボラン誘導体;四臭化炭素、四塩化炭素、1,1,2,2-テトラブロモエタン、トリブロモエチレン、トリクロロエチレン、ブロモトリクロロメタン、トリブロモメタン、3-クロロ-1-ブロベン等のハロゲン化炭化水素類;クロラール、フルアルデヒド等のアルデヒド類;炭素数1~18のアルキルメルカブタン類;チオフェノール、トルエンメルカブタン等の芳香族メルカブタン類;メルカブト酢酸;メルカブト酢酸のC₁₋₁₀アルキルエステル類;炭素数1~12のヒドロキルアルキルメルカブタン類;ビネン、ターピノレン等のテルペン類;等を挙げることができる。

【0064】上記連鎖移動剤を用いる場合その使用量は、重合体（A）を形成するのに使用されるモノマーの合計100重量部に対して約0.005～約3.0重量部の範囲内であるのが好ましい。

【0065】前記工程（1）を実施する場合の1つの好適な方法としては、適宜界面活性剤及び／又は保護コロイドを含有していてもよい水性媒体中に、重合体（A）を形成するためのモノマー成分、界面活性剤及び／又は保護コロイド、重合開始剤及び必要に応じて使用される他の成分を逐次添加する方法が挙げられる。

【0066】工程（1）の乳化重合は一般に約30～約100°C、好ましくは約40～約90°Cの温度で実施することができる。これにより、カルボキシル基含有アクリル系重合体（A）のエマルジョンを形成せしめることができる。

【0067】次いで工程（2）において、このようにして得られる重合体（A）のエマルジョンに対して、重合体（B）を形成するためのモノマーが添加され、さらに乳化重合が行われる。この第2段階目の乳化重合は、実質的に界面活性剤及び／又は保護コロイドを追加することなく行なわれる。

【0068】例えば、第2段階目の重合は、工程（1）で得られる重合体（A）のエマルジョン中に、重合体（B）を形成するのに必要なモノマー成分、重合開始剤及び必要に応じて使用される他の成分、例えば還元剤又は連鎖移動剤を逐次添加することにより行なうことができる。

【0069】この第2段階目の重合に際して使用される重合開始剤は、工程（1）について前述したものの中から選ぶことができ、その使用量は特に制限されないが、通常、重合体（B）を形成するためのモノマーの合計100重量部に対して約0.05～約1重量部、好ましくは約0.1～約0.7重量部、さらに好ましくは約0.1～約0.5重量部の範囲内を示すことができる。また、還元剤及び連鎖移動剤は使用する場合には、重合体（A）の場合と同割合とすることができます。

【0070】また、工程（2）の第2段階目の乳化重合は、一般に約30～約100°C、好ましくは約40～約90°Cの温度で実施することができる。

【0071】以上に述べた多段階の乳化重合により、本発明の水性分散液を製造することができる。得られる水性分散液の固形分濃度は、特に制限されるものではなく、用途、取扱の容易さ等に応じて広い範囲にわたって変化させることができるが、一般には約10～約70重量%、好ましくは約30～約65重量%、さらに好ましくは約40～約60重量%の範囲内が適當である。

【0072】また、該水性分散液は、通常、2～10、好ましくは2～8の範囲内のpHを有することができ、さらに約10～約10000cps、好ましくは約50～約50000cpsの範囲内の粘度（B型回転粘度計、

25°C、20rpmによる）をもつことができる。

【0073】なお、水性分散液のpHの調整は、水性分散液に、アンモニア水、水溶性アミン類、水酸化アルカリ水溶液等を添加することによつて行なうことができる。

【0074】本発明により提供される上記水性分散液は、カルボキシル基含有アクリル系重合体（A）を主体とする芯部と、該芯部を被覆するアクリル系重合体（B）を主体とする皮層部とからなる複合体粒子が水性媒体中に安定に分散したアクリル系重合体微粒子の水性分散液であり、例えば、マスチック塗料、防音塗料、防振塗料、コーティング材等の被覆用組成物において、特に、耐チッピング性水性被覆組成物において有利に利用することができる。

【0075】本発明の水性分散液は、耐チッピング性水性被覆用組成物におけるビヒクル成分として特に有利に使用することができる。

【0076】しかして、本発明はまた、本発明の水性分散液と無機質充填剤からなる耐チッピング性水性被覆用組成物が提供するものである。

【0077】上記無機質充填剤は、增量剤、被膜の硬さの調節、ブリスターの発生防止等の目的で本発明の組成物に配合されるものであり、使用しうる無機質充填剤としては、実質的に水に不溶性ないし難溶性の無機質固体粉末、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、カオリナ、クレー、タルク、珪藻土、マイカ、水酸化アルミニウム、ガラス粉、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム等を例示できる。

【0078】これらの無機質充填剤の配合量は、その種類や被覆組成物に対して望まれる物性等に応じて広い範囲で変化させることができるが、前記水性分散液の固形分（すなわち複合体粒子の合計量）100重量部に対して、一般に100～390重量部、好ましくは120～380重量部、さらに好ましくは150～300重量部の範囲内とすることができます。

【0079】また、上記無機質充填剤は、一般に約1～約50ミクロン、特に約5～約30ミクロンの範囲内の平均粒径をもつものであることが望ましい。

【0080】本発明の被覆用組成物は、必要に応じて、通常の被覆用組成物におけると同様に、防錆顔料、着色顔料、架橋剤等を含有することができる。

【0081】上記防錆顔料としては、例えば、鉛丹；クロム酸亜鉛、クロム酸バリウム、クロム酸ストロンチウムなどのクロム酸金属塩；リン酸亜鉛、リン酸カルシウム、リン酸アルミニウム、リン酸チタン、リン酸珪素、または、これら金属のオルトもしくは縮合リン酸塩などのリン酸金属塩；モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸亜鉛カルシウム、モリブデン酸亜鉛カリウム、リンモリブデン酸亜鉛カリウム、リンモリブデン酸カルシウムカリウムなどのモリブデン酸金属

塩；硼酸カルシウム、硼酸亜鉛、硼酸バリウム、メタ硼酸バリウム、メタ硼酸カルシウムなどの硼酸金属塩；等を例示することができる。これらの防錆顔料のうち、リン酸金属塩、モリブデン酸金属塩、硼酸金属塩などの無毒性または低毒性防錆顔料が好ましい。

【0082】防錆顔料の配合量としては、該水性分散液の固形分100重量部に対して、例えば、0～50重量部、好ましくは5～30重量部の範囲内を例示することができる。

【0083】また、着色顔料としては、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、弁柄、ハンザイエロー、ベンジンイエロー、フタロシアニンブルー、キナクリドンレッド等の有機もしくは無機の着色顔料を挙げることができる。これらの着色顔料の配合量は、水性分散液の固形分100重量部に対して、例えば、0～10重量部、好ましくは0.5～5重量部の範囲内を例示することができる。

【0084】なお、これら防錆顔料及び着色顔料の粒径は、得られる被覆組成物の形成皮膜の平滑さなどの観点から、1～50ミクロンの範囲内にあるのが好ましい。

【0085】さらに、適宜配合しうる架橋剤としては、(a) 水溶性多価金属塩、例えば、酢酸亜鉛、蟻酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛等の亜鉛塩；酢酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウムなどアルミニウム塩；酢酸カルシウム、義酸カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、亜硝酸カルシウム等のカルシウム塩；酢酸バリウム、塩化バリウム、亜硝酸バリウム等のバリウム塩；酢酸マグネシウム、蟻酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、亜硝酸マグネシウム等のマグネシウム塩；酢酸鉛、蟻酸鉛等の鉛塩；酢酸ニッケル、塩化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル等のニッケル塩；例えば、酢酸マンガン、塩化マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン等のマンガン塩；例えば、塩化銅、硝酸銅、硫酸銅等の銅塩；など、(b) アジリジン化合物、例えば、ポリイソシアネート化合物とエチレンイミンとの反応生成物、

(c) ポリイソシアネート化合物、例えば、m-またはp-フェニレンジイソシアネート、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、m-またはp-キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、上記芳香族ジイソシアネート化合物の水素添加物、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族または脂環族ジイソシアネート化合物；これらイソシアネートの2量体または3量体；これらイソシアネートと、例えば、エチレンジコール、トリメチロールプロパン等の2価または3価のポリオールとのアダクト体など、

(d) 水溶性エポキシ樹脂、例えば、グリセロールジグリシジルエーテルなど、(e) 水溶性メラミン樹

脂、例えば、メチロールメラミン；該メチロールメラミンの水酸基の少なくとも1部をメチルアルコール、エチルアルコール、n-ブチルアルコールなどでエーテル化したものなど、(f) 水分散性プロツク化イソシアネート、例えば、トリメチロールプロパントリトリレンジイソシアネートメチルエチルケトオキシムアダクト；前記ポリイソシアネート化合物と揮発性の低分子活性水素含有化合物の付加物、等を挙げることができる。

【0086】上記揮発性低分子活性水素含有化合物としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブチルアルコール、シクロヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、フエノール等の脂肪族、脂環族または芳香族アルコール；ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノールなどのヒドロキシ第3アミン；例えば、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム等のケトオキシム類；例えば、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エステル等の活性メチレン化合物；ε-カプロラクタム等のラクタム類；などを例示することができる。

【0087】これらの架橋剤の使用量は、得られる被覆組成物の粘度の経時変化抑制等の観点から、前記水性分散液の固形分100重量部に対して、例えば、0～10重量部、好ましくは0.5～1.0、特に好ましくは1～5重量部の範囲内を例示することができる。

【0088】本発明の耐チッピング性水性被覆用組成物には、さらに必要に応じて、無機質分散剤〔例えば、ヘキサメタリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム等〕、有機質分散剤〔例えば、ノブコスバース44C (商品名、ポリカルボン酸系；サンノブコ(株)製)などの分散剤；シリコン系などの消泡剤；ポリビニルアルコール、セルロース系誘導体、ポリカルボン酸系樹脂、界面活性剤系等の増粘剤および粘性改良剤；エチレンジコール、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート等の有機溶剤；老化防止剤；防腐剤・防黴剤；紫外線吸収剤；帯電防止剤；等を添加混合することができる。

【0089】本発明の耐チッピング性水性被覆用組成物は、特に限定されるものではないが、一般に、約10～約85重量%、好ましくは約30～約80重量%、特に好ましくは約50～約70重量%の範囲内の固形分を含有し、また、7～11、好ましくは8～10の範囲内のpHを有し且つ約3,000～約100,000cps、好ましくは約5,000～約50,000cpsの範囲内の粘度(B型回転粘度計、25℃、20rpmによる)をもつことができる。

【0090】本発明の耐チッピング性水性被覆用組成物を適用することができる基材は、特に制限されず、例えば、鋼板；例えば、鉛-錫合金メツキ鋼板(タンシート鋼板)、錫メツキ鋼板、アルミニウムメツキ鋼板、鉛メ

ツキ鋼板、クロムメッキ鋼板、ニッケルメッキ鋼板などの各種メッキ鋼板；電着塗装鋼板などの塗装鋼板；等を挙げることができる。

【0091】本発明の被覆組成物は特に、このような基材を板金プレスなどにより各種形状に成形加工したものおよびこれらを各種自動車部材として溶接したもの、例えば、自動車のガソリンタンク、床裏、タイヤハウス、フロントエプロン、リヤエプロンなどの車室外の板金加工部材の電着塗装面、中塗塗装面または上塗塗装面等の被覆用に好適に使用することができる。

【0092】本発明の被覆用組成物の塗装は、それ自体既知の塗装法、例えば、刷毛塗り、スプレー塗装、ローラー塗装等により行なうことができるが、一般にエアレス吹き付け塗装が好適である。

【0093】その際の塗装膜厚は、基材の用途等に応じて異なるが、通常、約200～約800ミクロン、特に約300～約600ミクロンの範囲内が適当である。また、塗膜の乾燥は自然乾燥、加熱乾燥等により行なうことができるが、一般には、約60～約100°Cの温度で予備乾燥した後、約120～約160°C程度の温度の加熱炉で加熱乾燥するのが好都合である。

【0094】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、本明細書における各種の物性は以下の方法で測定したものである。

【0095】ガラス転移温度 (Tg)：厚さ約0.05mmのアルミニウム箔製の、内径約5mm、深さ約5mmの円筒型のセルに、重合体の水性分散液の試料約10mgを秤取し、100°Cで2時間乾燥したものを測定試料とする。示差走査熱量計 [Differential Scanning Calorimeter: セイコー電子工業(株)製SSC-5000型] を用い、-150°Cから昇温速度10°C/minで測定決定する。

【0096】上記Tg測定法によれば、本発明の水性分散液に含まれるアクリル系重合体複合体粒子などの芯部及び皮層部からなる二層粒子の場合、相異なる2つのTg値が測定できるので、高い方のTg値をTg₁、低い方のTg値をTg₂とする。なお、Tgの相異なる複数のアクリル系重合体エマルジョンをブレンドした水性分散液を用いた場合にも上記同様複数のTg値が現われるが、このような水性分散液からのフィルムは濁度が高くなるので後記するフィルム濁度試験によつて本発明の水性分散液と区別することができる。

【0097】また、複合体粒子の場合には、本発明とは逆にTg₁の重合体を皮層部にし、Tg₂の重合体を芯部としたものでもそのTg測定結果は本発明のものと同じになり、これだけではいずれの重合体が皮層部を構成しているか不明であるが、本発明の複合体粒子の場合には皮層部を構成する重合体のTgが相対的に低いため、該複合体粒子を構成する重合体(A)及び(B)の全モノマー組成を一様に(芯部及び皮層部を形成させることな

く)乳化重合して得られた重合体に比較して、生成するフィルムに対するカーボンプラックなどが付着し易くなつており、後記するカーボンプラック付着試験によつてその付着度合を比較することにより、本発明の複合体粒子を区別することができる。

【0098】フィルムの濁度：洗浄したガラス板に、水性分散液を20ミルのドクターブレードを用いて塗布し、20°C、65%RHの恒温恒湿室にて16時間放置して乾燥したのち、120°Cで20分間さらに乾燥して重合体フィルムを形成させる。このフィルムを東京電色(株)製“ヘイズメーター TC-H III DP”にて濁度を測定する。

【0099】カーボンプラック付着試験：

① 試料の調製

洗浄したガラス板に、水性分散液を20ミルのドクターブレードを用いて塗布し、20°C、65%RHの恒温恒湿室にて24時間以上放置して乾燥させ重合体フィルムを形成させる。

【0100】② カーボンプラックの付着

20 JIS Z-8901に規定するカーボンプラックを20°C、65%RHの環境下に上記①で作成した重合体フィルムの上にハケを用いて塗布する。次いで5kg/cm²の空気圧にて余剰のカーボンプラックを吹き飛ばして除去することにより、カーボンプラックが付着した重合体フィルムを得る。

【0101】③ 評価方法

①で作成した重合体フィルム及び②で得られたカーボンプラック付着重合体フィルムを光電比色計[カラーライザー TC-1800 MKZ(商品名)、東京電色(株)製]を用い、それぞれの裏面に白色標準板をあてて白度を測定し、次式に従つて白度低下率(%)を測定する。

【0102】

【数1】

$$\text{白度低下率(%)} = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100$$

40 【0103】式中、L₁は①で作成した重合体フィルムの白度、L₂は②で得られたカーボンプラック付着重合体フィルムの白度を表わす。

【0104】粘度：B型回転粘度計により25°C、20rpmの条件下で測定する。

【0105】カルボキシル基含有量：重合体水性分散液約10gを精粹し、脱イオン水約300gで希釈した後、イオン交換樹脂で処理してpH3以下に調整して試料とする。この試料を自記録式自動電導度滴定装置を用い、0.5N水酸化ナトリウム水溶液にて滴定を行ない、計算により重合体100g当りのカルボキシル基含有量を求める。

50 【0106】平均粒径：重合体の水性分散液を蒸留水で

5万～15万倍に希釈し、十分に攪拌混合した後、21 mmφガラスセル中にバスツールビベットを用いて約10 ml採取し、これを動的光散乱光度計DLS-700＊

測定条件

測定温度	25 ± 1 °C
クロツクレート (Clock Rate)	10 μsec
コレーション チャンネル (Corel.Channel)	512
積算測定回数	200回
光散乱角	90°

上記の測定結果をコンピュータ処理して平均粒径を求める。

【0108】また、以下の実施例及び比較例において用いる試験用サンプルの作成及び試験方法は次のとおりである。

【0109】(1) 試験片の作成

新日本製鉄(株)製の0.8×100×200 mmのタンシート鋼板の表面をシンナーにて洗浄した後、各被覆用組成物試料をエアレス吹付け塗装法によつて乾燥塗膜が所定の厚さになるように塗装し、熱風循環式乾燥器を用いて80°C、15分予備乾燥した後、120°C、20分間熱処理する。

【0110】(2) フクレ限界膜厚

前(1)項における吹き付け塗装に当つて、乾燥塗膜の厚さを変えて塗装を行い、乾燥時にふくれの生じない最大膜厚を求める、フクレ限界膜厚とする。

【0111】(3) 常温耐チップング性試験

前(1)項において、乾燥膜厚が約300 μとなるように塗装して得た試験片を、約25°Cの恒温条件下に3時間放置したのち同温度で測定する。

【0112】試験片は、水平面に対して60°の角度で立てかけて固定し、その塗面に2 mの高さから鉛直方法に40 mmφの塩ビパイプを用いてナット(M-6)を連続して落下させ、タンシート鋼板の素地が露出したときの落下したナットの総重量で評価する。

【0113】(4) 低温耐チップング性試験

前(3)項において、試験片を-30°Cの恒温条件下に3時間放置したのち同温度で測定する以外は前(3)項と同様にして測定・評価する。

【0114】(5) 耐水性

前(1)項において、乾燥膜厚が約300 μとなるように塗装して得た試験片を、40°Cの脱イオン水中に7日間浸漬後取り出し、水分を拭き取つた後、ゴバン目試験機[スガ試験機(株)製]を用いて、表から縦、横それぞれ1 mm間隔で基材に達する深さのカット線を入れて1 cm²中に100個のゴバン目を作成する。

【0115】このゴバン目に24 mm巾のセロファンテープ[ニチバン(株)製]を貼り付け、手ですばやく180°剥離を行い、塗膜の残存した目を数えて塗膜残存目数/100と表示する。

【0116】

* [大塚電子(株)製]の所定の位置にセットし、以下の測定条件下で測定する。

【0107】

10 【実施例】

実施例1

攪拌機、還流冷却器および温度計を備えた21セバラブルフラスコに、脱イオン水324 gを仕込み、窒素フローしながら70°Cに昇温した。次いでこのセバラブルフラスコに、別の容器で作成した脱イオン水150 g、乳化剤としてデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5 g及びポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル(HLB約1.6)5 g、並びに、モノマー混合液(M_a)としてブチルアクリレート(BA)204.75 g、メチルメタクリレート(MMA)134.75 g及びアクリル酸(AA)10.5 gからなるブレエマルジョンと、重合開始剤水溶液としての過硫酸アンモニウム(APS)の5重量%水溶液30 gとを3時間にわたり連続的に添加し、その後同温度で1時間保持してアクリル系重合体Aからなるエマルジョンを得た。このエマルジョンの一部を取り出し、前記電導度滴定法により重合体Aのカルボン酸含有量を測定した。

【0117】次いで引き続き70°Cに保ちながら、このアクリル系重合体エマルジョンに2-エチルヘキシルアクリレート(2-EHA)120 g、スチレン(St)25.5 g及びAA4.5 gを均一に混合したモノマー混合液(M_a)と、APSの5重量%水溶液10 gとを1時間にわたり連続的に添加し、その後同温度で2時間保持してアクリル系重合体の複合体粒子からなる水性分散液を得た。

【0118】この重合に際してのM_aおよびM_bのそれぞれの組成、T_g、およびT_g、得られた水性分散液の固形分、pH、粘度、重合体Aおよび複合体粒子のカルボン酸含有量、並びに、該水性分散液から得られるフィルムの濁度及び白度低下率の値を後記表1に示す。

【0119】実施例2～3及び比較例1

実施例1において、モノマー混合物M_aの組成を変えて重合体BのT_gを変える以外は実施例1と同様にしてアクリル系重合体の複合体粒子からなる水性分散液を得た。これらの重合に際してのM_a及びM_bのそれぞれの組成、T_g、およびT_g、得られた水性分散液の固形分、pH、粘度、重合体Aおよび複合体粒子のカルボン酸含有量、並びに、該水性分散液から得られるフィルムの濁度及び白度低下率の値を後記表1に示す。

50 【0120】実施例4

実施例1において、モノマー混合物M_aの組成を変えて重合体AのT_gを変える以外は実施例1と同様にしてアクリル系重合体の複合体粒子からなる水性分散液を得た。この重合に際してのM_aおよびM_bのそれぞれの組成、T_g_aおよびT_g_b、得られた水性分散液の固体分、pH、粘度、重合体Aおよび複合体粒子のカルボン酸含有量、並びに、該水性分散液から得られるフィルムの濁度及び白度低下率の値を後記表1に示す。

【0121】実施例5～6

実施例1において、モノマー混合物M_aの組成を変える以外は実施例1と同様にしてアクリル系重合体の複合体粒子からなる水性分散液を得た。これらの重合に際してのM_aおよびM_bのそれぞれの組成、T_g_aおよびT_g_b、得られた水性分散液の固体分、pH、粘度、重合体Aおよび複合体粒子のカルボン酸含有量、並びに、該水性分散液から得られるフィルムの濁度及び白度低下率の値を後記表1に示す。

【0122】実施例7～8

実施例1において、モノマー混合物M_aの組成を変える以外は実施例1と同様にしてアクリル系重合体の複合体粒子からなる水性分散液を得た。これらの重合に際してのM_aおよびM_bのそれぞれの組成、T_g_aおよびT_g_b、得られた水性分散液の固体分、pH、粘度、重合体Aおよび複合体粒子のカルボン酸含有量、並びに、該水性分散液から得られるフィルムの濁度及び白度低下率の値を後記表1に示す。

【0123】実施例9～13

実施例1において、モノマー混合物M_a及びM_bの使用割合を変える以外は実施例1と同様にしてアクリル系重合体の複合体粒子からなる水性分散液を得た。これらの重合に際してのM_aおよびM_bのそれぞれの組成、T_g_aおよびT_g_b、得られた水性分散液の固体分、pH、粘度、重合体Aおよび複合体粒子のカルボン酸含有量、並びに、該水性分散液から得られるフィルムの濁度及び白度低下率の値を後記表1に示す。

【0124】実施例14

実施例1において、モノマー混合物M_a及びM_bの組成を変え、アクリル酸を全量M_a中に用いる以外は実施例11と同様にしてアクリル系重合体の複合体粒子からなる水性分散液を得た。この重合に際してのM_aおよびM_bのそれぞれの組成、T_g_aおよびT_g_b、得られた水性分散液の固体分、pH、粘度、重合体Aおよび複合体粒子のカルボン酸含有量、並びに、該水性分散液から得られるフィルムの濁度及び白度低下率の値を後記表1に示す。

【0125】実施例15

実施例14において、モノマー混合物M_aの組成を変える以外は実施例14と同様にしてアクリル系重合体の複合体粒子からなる水性分散液を得た。この重合に際してのM_aおよびM_bのそれぞれの組成、T_g_aおよびT_g_b、

得られた水性分散液の固体分、pH、粘度、重合体Aおよび複合体粒子のカルボン酸含有量、並びに、該水性分散液から得られるフィルムの濁度及び白度低下率の値を後記表1に示す。

【0126】実施例16

実施例15において、乳化剤としてデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5gを用いるかわりに、アデカリアソープSE-10N【商品名、旭電化工業(株)製】5gを用いる以外は実施例15と同様にしてアクリル系重合体の複合体粒子からなる水性分散液を得た。この重合に際してのM_aおよびM_bのそれぞれの組成、T_g_aおよびT_g_b、得られた水性分散液の固体分、pH、粘度、重合体Aおよび複合体粒子のカルボン酸含有量、並びに、該水性分散液から得られるフィルムの濁度及び白度低下率の値を後記表1に示す。

【0127】比較例2

実施例1と同様のセバラブルフラスコに、脱イオン水324gを仕込み、窒素フローしながら70℃に昇温した。次いでこのセバラブルフラスコに、別の容器で作成した脱イオン水150g、乳化剤としてデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5g及びポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル(HLB約16)5g、並びに、モノマー混合液(M_a)としてBA204.75g、MMA134.75g、2EHA120g、St25.5gおよびAA15gからなるプレエマルジョンと、重合開始剤水溶液としての過硫酸アンモニウム(APS)の5重量%水溶液40gとを3時間にわたり連続的に添加し、その後同温度で2時間保持してアクリル系重合体エマルジョンを得た。得られたエマルジョンの固体分、pH、粘度、重合体粒子のカルボン酸含有量、並びに、該水性分散液から得られるフィルムの濁度及び白度低下率の値を後記表1に示す。

【0128】比較例3

比較例1において、モノマー混合液の組成をBA292.5g、MMA192.5gおよびAA15g、並びに、2EHA400g、St85g及びAA15gとする以外は比較例2と同様にして2種のアクリル系重合体エマルジョンs₁ (重合体のT_g=0℃) 並びにs₂ (重合体のT_g=-40℃)を得た。次に、得られたエマルジョンs₁とs₂とを重量比70:30でブレンドしてアクリル系重合体水性分散液を得た。得られた水性分散液の固体分、pH、粘度、重合体粒子のカルボン酸含有量、並びに、該水性分散液から得られるフィルムの濁度及び白度低下率の値を後記表1に示す。

【0129】比較例4

比較例2において、モノマー混合液の組成をBA321g、エチルアクリレート(EA)166g及びAA13g、並びに、BA23g、EA464g及びAA13gとする以外は比較例2と同様にして2種のアクリル系重合体エマルジョンS₁ (重合体のT_g=-24℃) 並び

にS₁（重合体のTg = -41°C）を得た。次に、得られたエマルジョンS₁とS₂とを重量比50:50でブレンドしてアクリル系重合体水性分散液を得た。得られた水性分散液の固体分、pH、粘度、重合体粒子のカルボン酸含有量、並びに、該水性分散液から得られるフィルムの濁度及び白度低下率の値を後記表1に示す。

実施例21

実施例1で調製した水性分散液200重量部（固体分で約100重量部）、分散剤として10重量%ヘキサメタリン酸ナトリウム15重量部、充填剤として、粉末炭酸カルシウム〔商品名：重質炭酸カルシウムR、平均粒径10.3μ：丸尾カルシウム（株）製〕107重量部、タルク〔商品名：Pタルク、平均粒径12μ：土屋カオリン工業（株）製〕20重量部、カーボンプラック3重量部、メタ硼酸バリウム20重量部、約25.2重量%アンモニア水2重量部および脱イオン水54.2重量部をディスパーを用いて均一に混合分散させ、被覆組成物中に占める総顔料（粉末炭酸カルシウム、タルクおよびカーボンプラックの合計量）の割合（以下、PWCと略記することがある）が6.0重量%で固体分が6.0重量%の耐チツピング性水性被覆用組成物を作成した。

【0130】得られた水性被覆用組成物を用いて各種物性試験を行つた。該水性被覆用組成物の配合組成および各種物性の測定結果を後記表2に示す。

【0131】実施例22～23

実施例21において、炭酸カルシウムの使用量を変えることによりPVCを変え、それに伴つて脱イオン水の使用量を変える以外は実施例21と同様にして各種の耐チツピング性水性被覆用組成物を作成した。得られた水性被覆用組成物を用いて各種物性試験を行つた。該水性被覆用組成物の配合組成および各種物性の測定結果を後記表2に示す。

【0132】実施例24～38及び比較例11～14

実施例21において、実施例1で調製した水性分散液を用いる変わりに、実施例2～16及び比較例1～4で調製した水性分散液を用いる以外は実施例21と同様にし

て各種の耐チツピング性水性被覆用組成物を作成した。得られた水性被覆用組成物を用いて各種物性試験を行つた。該水性被覆用組成物の配合組成および各種物性の測定結果を後記表2に示す。

【0133】実施例39

実施例1で調製した水性分散液200重量部（固体分で約100重量部）、分散液として10重量%ヘキサメタリン酸ナトリウム15重量部、充填剤として、粉末炭酸カルシウム〔商品名：重質炭酸カルシウムR、平均粒径10.3μ：丸尾カルシウム（株）製〕190重量部、タルク〔商品名：Pタルク、平均粒径12μ：土屋カオリン工業（株）製〕20重量部、カーボンプラック3重量部、メタ硼酸バリウム20重量部および約25重量%アンモニア水2重量部をディスパーを用いて均一に分散させ、PWCが7.0重量%で固体分が約7.7重量%の耐チツピング性水性被覆用組成物を作成した。

【0134】得られた水性被覆用組成物を用いて各種物性試験を行つた。該水性被覆用組成物の配合組成および各種物性の測定結果を後記表2に示す。

【0135】実施例40～43

実施例39において、実施例1で調製した水性分散液を用いる変わりに、実施例1及び14～16で調製した水性分散液を用いる以外は実施例39と同様にして各種の耐チツピング性水性被覆用組成物を作成した。得られた水性被覆用組成物を用いて各種物性試験を行つた。該水性被覆用組成物の配合組成および各種物性の測定結果を後記表2に示す。

【0136】実施例44

実施例43において、更に架橋剤として酢酸亜鉛2重量部を用いる以外は実施例43と同様にして各種の耐チツピング性水性被覆用組成物を作成した。得られた水性被覆用組成物を用いて各種物性試験を行つた。該水性被覆用組成物の配合組成および各種物性の測定結果を後記表2に示す。

【0137】

【表1】

表1 (その1)

項目	芯部 (重合体A)						皮層部 (重合体B)						芯部/皮層部						
	M-1 (重量%)			M-2 (重量%)			M-3 (重量%)			Tg _a (℃)			M-1 (重量%)		M-2 (重量%)		Tg _b (℃)	M _a /M _b	M-2
実験No.	2EHA	B	A	A	MMA	S	t	A	N	2EHA	B	A	MMA	MMA	S	t	(℃)	M _a /M _b	M-2
実験例 1	—	58.5	3.0	—	38.5	—	—	0	80.0	—	3.0	—	—	—	17.0	—	—40	70/30	70/30
実験例 2	—	‘	‘	—	‘	—	—	‘	—	61.0	—	—	—	—	—	—	36.0	-10	‘
実験例 3	—	‘	‘	—	‘	—	—	‘	—	92.0	—	—	—	—	—	—	5.0	-60	‘
実験例 4	—	72.5	—	—	24.5	—	—	-20	80.0	—	—	—	—	—	—	—	17.0	-40	‘
実験例 5	—	58.5	—	—	38.5	—	—	0	—	87.0	—	—	—	—	—	—	10.0	‘	‘
実験例 6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	87.5	—	—	3.0	9.5	—	—	—	—	—
実験例 7	—	55.5	—	—	—	41.5	—	—	80.0	—	3.0	—	—	—	—	—	17.0	—	—
実験例 8	58.0	—	—	3.0	39.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実験例 9	—	58.5	3.0	—	38.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	95/ 5	95/ 5
実験例10	—	‘	‘	—	‘	—	—	‘	—	—	—	—	—	—	—	—	—	90/10	90/10
実験例11	—	‘	‘	—	‘	—	—	‘	—	—	—	—	—	—	—	—	—	85/15	85/15
実験例12	—	‘	‘	—	‘	—	—	‘	—	—	—	—	—	—	—	—	—	60/40	60/40
実験例13	—	‘	‘	—	‘	—	—	‘	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50/50	50/50
実験例14	—	58.5	—	3.5	38.0	—	—	—	78.0	—	—	—	—	—	—	—	22.0	—	85/15
実験例15	—	64.5	3.5	—	5.0	12.0	15.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100/ 0
実験例16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 1	—	58.5	3.0	—	38.5	—	—	—	49.0	—	3.0	—	—	—	—	—	48.0	+10	70/30
比較例 2	(通常のアクリル系重合体エマルジョン Tg = -11°C)																		
比較例 3	アクリル系重合体エマルジョン S ₁ /S ₂ = 70/30のブレンド																		
比較例 4	アクリル系重合体エマルジョン S ₃ /S ₄ = 50/50のブレンド																		
																	Tg(S ₁) = 0°C		
																	Tg(S ₂) = -40°C		
																	Tg(S ₃) = -24°C		
																	Tg(S ₄) = -41°C		

表1 続き

全モノマー組成											
M-1 (重量%)			M-2 (重量%)			M-3 (重量%)					
2EHA	B	A	E	A	A	MAA	MMA	S	t	A	N
24.0	40.95	—	—	3.0	—	—	26.95	5.1	—	—	
18.3	“	—	—	“	—	—	“	10.8	—	—	
27.6	“	—	—	“	—	—	“	1.5	—	—	
24.0	50.75	—	—	“	—	—	17.15	5.1	—	—	
—	67.05	—	—	“	—	—	26.95	3.0	—	—	
—	67.2	—	—	2.1	0.9	—	29.8	—	—	—	
24.0	38.85	—	—	3.0	—	—	—	34.15	—	—	
64.6	—	—	—	0.9	2.1	—	27.3	5.1	—	—	
4.0	55.58	—	—	3.0	—	—	36.58	0.85	—	—	
8.0	52.65	—	—	“	—	—	34.65	1.7	—	—	
12.0	49.73	—	—	“	—	—	32.73	2.55	—	—	
32.0	35.1	—	—	“	—	—	23.1	6.8	—	—	
40.0	29.25	—	—	“	—	—	19.25	8.5	—	—	
11.7	49.73	—	—	—	2.98	—	32.3	3.3	—	—	
“	54.83	—	—	2.98	—	—	4.25	13.5	12.75	—	
“	“	—	—	“	—	—	“	“	“	—	
14.7	40.95	—	—	3.0	—	—	26.95	14.4	—	—	
24.0	“	—	—	“	—	—	“	13.5	—	—	
—	58.5	—	—	“	—	—	38.5	—	—	—	
80.0	—	—	—	“	—	—	—	17.0	—	—	
—	4.6	92.8	2.6	—	—	—	—	—	—	—	
—	64.2	33.2	“	—	—	—	—	—	—	—	

[0139]

【表3】

表1 (その2)

項目 実験No.	固形分 (重量%)	p H	粘度 (cps)	平均 粒径 (μ)	アクリル系共重合体水性分散液特性値		フィルム 濁度	白度 低下率 (%)
					カルボン酸含有量 (meq/100g)	重合体A 複合体粒子		
実施例 1	50	2.2	150	0.25	43	44	3.0	65.0
実施例 2	"	2.1	120	"	"	45	2.5	57.2
実施例 3	"	"	140	0.26	"	43	2.8	69.6
実施例 4	"	"	120	0.24	44	45	3.5	71.7
実施例 5	"	2.3	130	0.26	43	44	4.0	65.5
実施例 6	"	2.2	120	0.25	"	43	3.5	61.3
実施例 7	"	2.1	210	0.24	44	45	3.6	63.8
実施例 8	"	"	190	0.25	38	41	3.0	63.5
実施例 9	"	"	110	"	43	43	2.8	54.9
実施例 10	"	2.3	130	0.26	"	"	2.5	57.7
実施例 11	"	2.2	120	0.24	"	44	3.0	61.4
実施例 12	"	2.1	150	0.25	"	"	"	66.5
実施例 13	"	2.2	110	"	"	45	3.8	67.2
実施例 14	"	2.1	120	0.26	45	37	3.0	62.0
実施例 15	"	2.2	110	0.24	52	44	3.8	61.5
実施例 16	"	"	"	0.25	53	"	"	59.5
比較例 1	"	2.1	120	0.24	44	45	3.2	42.0
比較例 2	"	2.2	210	0.25	(均質重合体)	44	2.5	59.5
比較例 3	"	"	150	0.24	(ブレンド)	"	45.2	61.8
比較例 4	"	2.1	120	0.25	(ブレンド)	40	10.5	67.8

【0140】

【表4】

表 2

項目 実験No.	耐チッピング性水性被覆用組成物配合組成							
	種類	ビヒクル	充 填 剤			架橋剤 酢酸 亜鉛 (重量部)	分散剤 (重量部)	脱イオン 水 (重量部)
		使用量 (固形分) (重量部)	炭 酸 カルシウム (重量部)	タルク (重量部)	カーボン ブラック (重量部)			
実施例21	実施例 1	200(100)	107	20	3	20	—	1.5 54.2
実施例22	—	—	57	—	—	—	—	20.8
実施例23	—	—	190	—	—	—	—	109.5
実施例24	実施例 2	—	107	—	—	—	—	— 54.2
実施例25	実施例 3	—	—	—	—	—	—	—
実施例26	実施例 4	—	—	—	—	—	—	—
実施例27	実施例 5	—	—	—	—	—	—	—
実施例28	実施例 6	—	—	—	—	—	—	—
実施例29	実施例 7	—	—	—	—	—	—	—
実施例30	実施例 8	—	—	—	—	—	—	—
実施例31	実施例 9	—	—	—	—	—	—	—
実施例32	実施例10	—	—	—	—	—	—	—
実施例33	実施例11	—	—	—	—	—	—	—
実施例34	実施例12	—	—	—	—	—	—	—
実施例35	実施例13	—	—	—	—	—	—	—
実施例36	実施例14	—	—	—	—	—	—	—
実施例37	実施例15	—	—	—	—	—	—	—
実施例38	実施例16	—	—	—	—	—	—	—
比較例11	比較例 1	—	—	—	—	—	—	—
比較例12	比較例 2	—	—	—	—	—	—	—
比較例13	比較例 3	—	—	—	—	—	—	—
比較例14	比較例 4	—	—	—	—	—	—	—
実施例39	実施例 1	—	190	—	—	—	—	—
実施例40	実施例11	—	—	—	—	—	—	—
実施例41	実施例14	—	—	—	—	—	—	—
実施例42	実施例15	—	—	—	—	—	—	—
実施例43	実施例16	—	—	—	—	—	—	—
実施例44	—	—	—	—	—	2.0	—	—

【0141】

30 【表5】

表2 続き

固形分 (重量%)	p H	粘度 (cps)	PWC (重量%)	フクレ 限界 (μ)	耐チッピング性		耐温水性
					20℃ (kg)	-30℃ (kg)	
60	9.2	11000	60	850	30	30	100/100
·	9.1	13000	50	750	35	35	90/100
·	9.0	12000	70	900	25	25	100/100
·	9.2	12000	60	800	35	20	100/100
·	9.1	15000	·	·	30	35	90/100
·	9.2	11000	·	·	25	40	70/100
·	9.2	13000	·	·	30	30	90/100
·	9.1	14000	·	·	25	·	·
·	9.3	15000	·	850	30	·	·
·	9.2	12000	·	800	·	25	·
·	9.1	15000	·	850	·	20	100/100
·	9.3	11000	·	800	·	25	·
·	9.2	12000	·	·	·	·	·
·	9.1	14000	·	·	25	35	80/100
·	9.0	11000	·	850	20	40	70/100
·	9.1	12000	·	800	25	25	100/100
·	9.0	13000	·	850	30	30	·
·	9.0	11000	·	·	35	·	·
·	9.1	12000	·	800	15	5	·
·	9.2	12000	·	700	25	10	80/100
·	9.3	13000	·	550	15	·	60/100
·	9.1	12000	·	450	·	20	40/100
77	9.0	24000	70	1000	25	25	100/100
·	9.1	23000	·	·	·	20	·
·	9.0	26000	·	·	·	25	·
·	9.1	25000	·	·	30	·	·
·	9.1	23000	·	·	35	·	·
·	9.2	28000	·	1200	40	30	·

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C09D 151/00 - 151/06

C08L 51/00 - 51/06

C08F 265/06

C09D 133/08